

522, 125

Pat'd PCT 24 JAN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/013190 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 8/12, 8/28

[DE/DE]; Bachstr. 12, 84489 Burghausen (DE). STARK, Kurt [DE/DE]; Hochstauferstrasse 2, 84508 Burghausen (DE). KORNEK, Thomas [DE/DE]; Badhoeringer Strasse 17, 84489 Burghausen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007789

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juli 2003 (17.07.2003)

(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 934.1 25. Juli 2002 (25.07.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Johannes-Hess-Str. 24, 84489 Burghausen (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BACHER, Andreas



WO 2004/013190 A1

(54) Title: POLYVINYL ALCOHOLS AND POLYVINYL ACETALS CONTAINING SILANE

(54) Bezeichnung: SILAN-HALTIGE POLYVINYLALKOHOLE UND POLYVINYLACETALE

(57) Abstract: The invention relates to polyvinyl alcohols and polyvinyl acetals which contain silane and can be obtained by means of a) radical polymerisation of at least one vinyl ester of unbranched or branched alkyl carboxylic acids comprising between 1 and 18 C atoms, in the presence of aldehydes containing silane or the hemiacetals or full acetals thereof, b) saponification of the vinyl ester polymers obtained thereby, and optionally c) acetalation of the partially saponified or fully saponified vinyl ester polymers.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale erhältlich mittels a) radikalischer Polymerisation von einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen in Gegenwart von silanhaltigen Aldehyden oder deren Halbacetale oder Vollacetale, b) Verseifung der damit erhaltenen Vinylesterpolymerisate, und gegebenenfalls, c) Acetalisierung der teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate.

Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale

Die Erfindung betrifft Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren
5 Verwendung.

Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von silanhaltigen Polymeren bekannt. Die Herstellung kann beispielsweise mittels polymeranaloger Umsetzung von
10 funktionellen Polymeren mit Silylierungsmitteln erfolgen. In der US-A 5,036,137 wird beispielsweise die Herstellung von silyliertem Polyvinylalkohol beschrieben, wobei Polyvinylalkohol mit 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan oder Vinyltrimethoxysilan umgesetzt wird. Aus der EP-A 581576 ist bekannt, OH-funktionelle Polymere wie Polyvinylalkohol mit Alkylorthosilikaten
15 oder Alkyltrialkoxysilanen umzusetzen.

Silanhaltige Polymere können auch mittels Copolymerisation von silanfunktionellen, ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden. Die EP-A 123927 betrifft silylmodifizierte Polyvinylalkohole, welche unter anderem durch Copolymerisation von Vinylster mit silylfunktionellen Comonomeren und anschließender Hydrolyse zugänglich werden.
20

Ein weiterer Weg ist die Einführung von Silangruppen in das Polymer durch Terminieren der Polymerkette mit Si-Gruppen enthaltenden Thioverbindungen, beispielsweise Mercaptosilanen, wie dies in der US-A 6346570 beschrieben wird; oder Terminierung mittels Michael-Addition von funktionellen Silanen wie
30 aus der US-A 6221994 bekannt. Aus der WO-A 01/09249 ist bekannt, silanfunktionelle Copolymere mittels Copolymerisation mit Vinylsilan und Terminieren der Polymerkette mit Mercaptosilan herzustellen. Nachteilig bei der Terminierung von Polymerketten mit Mercaptosilanen ist deren Toxizität und deren
35 Tendenz zur Anlagerung an Doppelbindungen. Weiterhin haben diese Mercaptosilane eine zu starke Tendenz, das Molekulargewicht zu regeln, was sich in einer zu starken Herabsetzung des

Molekulargewichts äußert. Ferner wird häufig die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Polymerisation vermindert. Weitere Nachteile beim Einsatz von Mercaptosilanen sind deren Tendenz zur Gelbfärbung sowie deren unangenehmer Geruch.

5

Silan-modifizierte Polyvinylacetale sind aus vier japanischen Veröffentlichungen bekannt. Aus der JP-A 06-247760 und der JP-A 06-248247 sind mit Silan-funktionellen Monomereinheiten modifizierte Polyvinylacetale bekannt, welche als Bindemittel
10 für zementäre Massen oder für anorganische Fasermaterialien eingesetzt werden. Diese Si-modifizierten Polyvinylacetale werden durch Copolymerisation von Vinylacetat mit Vinylalkoxysilanen, anschließender Verseifung des Vinylester-Vinylsilan-Copolymeren und schließlich Acetalisierung mit Aldehyd erhalten.
15 Die JP-A 10-237259 betrifft eine Mischung aus Silan-modifiziertem Polyvinylacetal mit unmodifiziertem Polyvinylacetal zur Beschichtung von Materialien zum Bedrucken mit Tintenstrahldruckern, wobei Vinylester-Vinylsilan-Mischpolymerisate zunächst verseift und anschließend mit unmodifiziertem Polyvinylalkohol
20 vermischt werden, um mit Aldehyd acetalisiert zu werden. Aus der JP-A 62-181305 ist schließlich ein mit Triethoxyisocyanatopropyl-Silan modifiziertes Polyvinylbutyral bekannt. Die Alkoxysilangruppe wird dabei über eine Urethanbindung (durch Reaktion der Isocyanatgruppe des Silans und
25 freien Hydroxylgruppen am Polyvinylbutyral) durch polymeranaloge Reaktion an das Polymergerüst angeknüpft.

Aus der DE-A 10140129 ist bekannt, teilverseifte oder vollverseifte Vinylesterpolymerisate mit silanhaltigen Aldehyden zu
30 acetalisieren.

Gegenstand der Erfindung sind Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale, erhältlich mittels
a) radikalischer Polymerisation von einem oder mehreren Vinyl-
35 estern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen in Gegenwart von silanhaltigen Aldehyden oder deren Halbacetale oder Vollacetale,

b) Verseifung der damit erhaltenen Vinylesterpolymerisate, und gegebenenfalls

c) Acetalisierung der teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate.

5

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

10

15

Neben den Vinylester-Einheiten können gegebenenfalls noch ein oder mehreren Monomere aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide copolymerisiert sein. Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen.

20

Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat. Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für polymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol einpolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide werden üblicherweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid, vorzugsweise Vinylchlorid, eingesetzt. Der Anteil dieser Comonomere wird so bemessen, dass der Anteil an Vinylestermonomer ≥ 50 Mol-% im Vinylester-Polymerisat beträgt.

25

30

35

Gegebenenfalls können noch weitere Comonomere in einem Anteil von vorzugsweise 0.02 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylester-Polymerisats enthalten sein. Beispiele hierfür sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise N-Vinylformamid, Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat, Butandiol-1,3-di-2-acrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

Geeignete silanhaltige Aldehyde oder deren Halb- bzw. Vollacetale können durch folgende Strukturformeln I bis VI angegeben werden:

- I) $R_3Si-[OSiR_2]_y-(CH_2)_x-CH=O$ (Aldehyd),
- II) $R_3Si-[OSiR_2]_y-(CH_2)_x-CH(OR^1)_2$ (Halb-/Vollacetal),
- III) $R_3Si-[OSiR_2]_y-(CH_2)_z-Ar-(CH_2)_z-CH=O$ (Aldehyd),
- IV) $R_3Si-[OSiR_2]_y-(CH_2)_z-Ar-(CH_2)_z-CH(OR^1)_2$ (Halb-/Vollacetal),
- V) $O=CH-(CH_2)_x-Si(R)_2-O-Si(R)_2-(CH_2)_x-CH=O$ (Aldehyd-Dimere),
- VI) $[SiO(R)-(CH_2)_z-CH=O]_{3-4}$ (cyclische Tri- und Tetramere),

wobei R gleich oder verschieden ist und für Halogen, vorzugsweise Cl oder Br; für einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 3 C-Atomen; für einen Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei R gegebenenfalls durch Heteroatome aus der Gruppe umfas-

send N, O, S unterbrochen sein kann; für einen, gegebenenfalls substituierten, Aryl- oder Aryloxyrest mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei der Aromat auch ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S enthalten kann, steht. Bevorzugt kann ein Rest R hydrolysiert werden, um eine freie Silanolgruppe Si-OH zu bilden.

R¹ hat die Bedeutung unverzweigter oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atome, der gegebenenfalls durch Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S unterbrochen sein kann. R¹ kann aber auch für H stehen, wobei ein Halbacetal vorliegt, wenn ein Rest R¹ für H steht, oder ein Aldehyd-Hydrat, wenn beide Reste R¹ für H stehen. Ar steht für eine aromatische Gruppe, vorzugsweise Phenylen, wobei hierzu auch Aromaten gezählt werden, welche ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S enthalten. Diese Aromaten können auch unterschiedlich substituiert sein.

x steht für eine Zahl von 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10. y steht für eine Zahl von 0 bis 100, bevorzugt für eine Zahl von 0 bis 10. z für eine Zahl zwischen 0 und 20, bevorzugt 0 bis 5.

Die silanhaltigen Aldehyde werden in einer Menge von 0.0001 bis 5.0 Gew.-%, bevorzugt 0.01 bis 4.0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.1 bis 3.0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere eingesetzt.

Bevorzugte silanhaltige Aldehyde oder deren Halb- bzw. Vollacetale sind die der Strukturformeln I und II, insbesondere diejenigen Aldehyd-Derivate, die durch Hydrosilylierung von Acrolein bzw. dessen Halb- oder Vollacetal erhalten werden können, beispielsweise 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyltriethoxysilan, 3,3-Diethoxypropyltrimethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyltrimethoxysilan, 3,3-Diethoxypropylmethyldiethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyldiisopropoxymethylsilan, 3,3-Diethoxypropyldimethylethoxysilan, 3,3-Dimethoxy-

propyldiisopropoxymethylsilan, 3,3-Dimethoxypropyltripropoxy-
silan, 3,3-Dimethoxypropyltriisopropoxysilan, 3,3-Dipropoxy-
propyltriethoxysilan, 3,3-Diethoxypropylmethyldimethoxysilan,
3,3-Diethoxypropyldimethylmethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyl-
methyldimethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyldimethylmethoxysilan,
3,3-Dimethoxypropylmethyldiethoxysilan, 3-(Trimethoxysilyl)-
propionaldehyd, 3-(Triethoxysilyl)-propionaldehyd, 3-Tri-
methylsilyl-propionaldehyd, 3-(Methyldiethoxy)silyl-propion-
aldehyd. Bevorzugt ist auch der 4-(Trimethoxysilyl)-butyralde-
hyd sowie 1,1'-Diethylformyl-tetramethyldisiloxan (Dimer nach
V). Die freien Aldehydgruppen werden bei den Halb- und Volla-
cetalen durch Hydrolyse im wässrigen Medium freigesetzt.

Zur Erhöhung des Silanisierungsgrades können zusätzlich noch
ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere copolymeri-
siert werden. Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige
Monomere sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Silici-
umverbindungen der allgemeinen Formel $R^2SiR^3_{0-2}(OR^4)_{1-3}$, wobei R^2
die Bedeutung $CH_2=CR^5-(CH_2)_{0-1}$ oder $CH_2=CR^5CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R^3 die
Bedeutung C_1 - bis C_3 -Alkylrest, C_1 - bis C_3 -Alkoxyrest oder Halo-
gen, vorzugsweise Cl oder Br hat, R^4 ein unverzweigter oder
verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis
12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen, ist oder ein Acyl-
rest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R^4 gegebenenfalls durch
eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^5 für H oder CH_3
steht. Die ethylenisch ungesättigten, silanhaltigen Monomere
werden vorzugsweise in einer Menge von 0.01 bis 10.0 Gew.-%,
besonders bevorzugt 0.01 bis 1.0 Gew.-%, jeweils bezogen auf
das Gesamtgewicht der Comonomeren, copolymerisiert.

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere
sind γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α -
Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ -Methacryloxypropyl-
methyldi(alkoxy)silane; Vinylsilane wie Vinylalkyldi(alkoxy)-
silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen
beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethy-
len-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykol-
ether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele für bevorzugte

silanhaltige Monomere sind 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxylvinylsilan, Allylvinyltrimethoxysilan, Allyltriacetoxysilan, Vinyltrimethylmethoxysilan, Vinyltrimethylethoxysilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinyltrimethylacetoxysilan, Vinylisobutyldimethoxysilan, Vinyltriisopropoxyloxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltrihexyloxysilan, Vinylmethoxydihexoxysilan, Vinyltrioctyloxysilan, Vinyltrimethoxyoctyloxysilan, Vinylmethoxydioctyloxysilan, Vinylmethoxydilauryloxysilan, Vinyltrimethoxylauryloxysilan sowie auch Polyethylenglykol-modifizierte Vinylsilane.

Als Silane werden am meisten bevorzugt Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan und Methacryloxymethyltrimethoxysilan sowie deren Gemische.

Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere sind auch Silan-Gruppen enthaltene (Meth)acrylamide, der allgemeinen Formel $\text{CH}_2 = \text{CR}^6 - \text{CO} - \text{NR}^7 - \text{R}^8 - \text{SiR}^9_n - (\text{R}^{10})_{3-m}$, wobei $n = 0$ bis 4 , $m = 0$ bis 2 , R^6 entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R^7 H ist oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist; R^8 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R^9 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R^{10} eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können. In Monomeren, in denen 2 oder mehrere R^6 oder R^{10} -Gruppen vorkommen, können diese identisch oder unterschiedlich sein. Die (Meth)acrylamido-alkylsilane werden auch vorzugsweise in einer

Menge von 0.01 bis 10.0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.01 bis 1.0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren, copolymerisiert.

5 Beispiele für solche (Meth)acrylamido-alkylsilane sind:
3-(Meth)acrylamido-propyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamido-propyltriethoxysilan, 3-(Meth)acrylamido-propyltri(β-methoxyethoxy)silan, 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropyltrimethoxysilan, 2-(Meth)acrylamido-2-methylethyltrimethoxysilan, N-(2-
10 (Meth)acrylamido-ethyl)aminopropyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamido-propyltriacetoxysilan, 2-(Meth)acrylamido-ethyltrimethoxysilan, 1-(Meth)acrylamido-methyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamido-propylmethyldimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamido-propyldimethylmethoxysilan, 3-(N-Methyl-
15 (Meth)acrylamido)-propyltrimethoxysilan, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-3-hydroxypropyltrimethoxysilan, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-propyltrimethoxysilan, N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-3-(Meth)acrylamido-propylammoniumchlorid und N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-2-(Meth)acrylamido-2-methyl-
20 propylammoniumchlorid.

Die Vinylester-Polymerisate können in bekannter Weise mittels Polymerisation hergestellt werden; vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung. Geeignete Lösungsmittel und Regler sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-
25 propanol. Die Polymerisation wird unter Rückfluß bei einer Temperatur von 50°C bis 100°C durchgeführt und durch Zugabe gängiger Initiatoren radikalisch initiiert. Beispiele für gängige Initiatoren sind Percarbonate wie Cyclohexylperoxidicarbonat oder Perester wie t-Butylperneodecanoat oder t-Butylperpivalat.

35 Die Einstellung des Molekulargewichts kann in bekannter Weise durch den Lösungsmittelgehalt, durch Variation der Initiatorkonzentration, durch Variation der Temperatur, vor allem aber durch Zugabe und Variation der Menge des silanhaltigen Alde-

hyds erfolgen. Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden. Die als Regler verwendeten silanhaltigen Aldehyde oder deren Halb- bzw. Vollacetale können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest zudosiert werden. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest zudosiert. Besonders bevorzugt werden Regler und Monomere so zugegeben, dass deren molares Verhältnis gleich bleibt. Mit dieser Maßnahme erhält man eine homogene Molekulargewichtsverteilung.

Neben den als Regler verwendeten silanhaltigen Aldehyde können auch zusätzlich weitere Regler auf Basis von silanhaltigen Verbindungen oder von Aldehyden eingesetzt werden.

Die Verseifung der silanisierten Vinylester-Polymerisate zu silanhaltigen Polyvinylalkoholen erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren, im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Säure oder Base. Vorzugsweise wird das silanisierte Polyvinylester-Festharz in Alkohol, beispielsweise Methanol, unter Einstellen eines Feststoffgehalts von 15 bis 70 Gew.-% aufgenommen. Bevorzugt wird die Hydrolyse im Basischen durchgeführt, beispielsweise durch Zugabe von NaOH, KOH oder NaOCH₃. Die Base wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 5 Mol-% pro Mol Ester-Einheiten eingesetzt. Die Hydrolyse wird bei Temperaturen von 30°C bis 70°C durchgeführt. Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Polyvinylalkohol wird als Pulver erhalten. Der silanhaltige Polyvinylalkohol kann aber auch durch eine sukzessive Zugabe von Wasser, während das Lösungsmittel abdestilliert wird, als wäßrige Lösung gewonnen werden.

Die teil- oder vollverseiften, silanisierten Vinylesterpolymerisate haben vorzugsweise einen Hydrolysegrad von 50 Mol-% bis

99.99 Mol-%, besonders bevorzugt von 70 Mol-% bis 99 Mol-%, am meisten bevorzugt von ≥ 96 Mol-%. Als vollverseift bezeichnet man dabei solche Polymerisate, deren Hydrolysegrad ≥ 96 Mol-% ist. Als teilverseifte Polyvinylalkohole sind solche zu verstehen, mit einem Hydrolysegrad ≥ 50 Mol-% und < 96 Mol-%.

Die Viskosität des Polyvinylalkohols (DIN 53015, Methode nach Höppler; 4 %-ige Lösung in Wasser) beträgt 1 bis 60 mPas, vorzugsweise 1 bis 6 mPas, und dient als Maß für das Molekulargewicht und für den Polymerisationsgrad der teil- oder vollverseiften, silanisierten Polyvinylalkohole.

Zur Acetalisierung werden die teil- oder vollverseiften silanhaltigen Polyvinylester vorzugsweise in wässrigem Medium aufgenommen. Üblicherweise wird ein Festgehalt der wässrigen Lösung von 5 bis 30 Gew.-% eingestellt. Die Acetalisierung erfolgt in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure. Vorzugsweise wird durch Zugabe von 20 %-iger Salzsäure der pH-Wert der Lösung auf Werte < 1 eingestellt. Nach Zugabe des Katalysators wird die Lösung auf vorzugsweise -10°C bis $+60^{\circ}\text{C}$ temperiert. Dabei gilt: Je niedriger das Molekulargewicht des eingesetzten Silan-modifizierten Polyvinylalkohols, umso geringer wird die Fälltemperatur gewählt. Die Acetalisierungsreaktion wird durch Zugabe des/der Aldehyds(e) gestartet.

Zur Acetalisierung werden die teil- oder vollverseiften Vinyl-esterpolymerisate mit aliphatischen oder aromatischen Aldehyden, mit vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen, umgesetzt, welche gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe umfassend Hydroxy-, Carboxyl- und Sulfonat-, Ammonium-, Aldehyd-Rest substituiert sein können. Gegebenenfalls können die Aldehyde auch in maskierter Form, beispielsweise als Halb- oder Vollacetal, oder mit Schutzgruppe eingesetzt werden. Bevorzugte Aldehyde aus der Gruppe der aliphatischen Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und am meisten bevorzugt Butyraldehyd oder eine Mischung aus Butyr- und Acetaldehyd. Als aromatische Aldehyde

können beispielsweise Benzaldehyd oder dessen Derivate verwendet werden.

Die Zugabemenge an Aldehyd richtet sich dabei nach dem erwünschten Acetalisierungsgrad. Da die Acetalisierung mit fast vollständigem Umsatz abläuft, kann die Zugabemenge durch einfache stöchiometrische Rechnung bestimmt werden. Die Acetalisierung wird nach Abschluß der Zugabe des Aldehyds durch Erwärmen des Ansatzes auf 20°C bis 70°C und mehrstündiges Rühren, vorzugsweise 1 bis 6 Stunden vervollständigt, und das pulverförmige Reaktionsprodukt durch Filtration und nachgeschaltetem Waschschrift isoliert. Zur Stabilisierung können ferner Alkalien, wie z.B. NaOH oder KOH, zugesetzt werden. Während der Fällung und der Nachbehandlung kann mit Emulgatoren gearbeitet werden, um die wässrige Suspension des silanhaltigen Polyvinylacetals zu stabilisieren.

Polyvinylacetale mit hohem Acetalisierungsgrad (> 40 Mol-%) fallen im Zuge der Acetalisierung im wässrigem Medium aus. Polyvinylacetale mit niedrigem Acetalisierungsgrad (≤ 20 Mol-%), die bedeutend wasserlöslicher sind, können durch Eintropfen in Fällungslösungsmittel als Feststoff gefällt werden. Als Fällungslösungsmittel sind Alkohole, wie z.B. Methanol oder Ethanol geeignet. Niedrig acetalisierte Polyvinylacetale können aber auch durch Sprühtrocknung aus der wässrigen Lösung als Feststoff erhalten werden, wobei sich noch ein Mahlschritt anschließen kann. Die wässrige Lösung mit dem niedrig acetalisierten silanhaltigen Polyvinylacetal kann auch nach der Neutralisation als solche für die entsprechenden Anwendungen weiterverwendet werden.

Zur Stabilisierung der wässrigen Suspension des Silan-modifizierten Polyvinylacetals können anionische, zwitterionische, kationische und nichtionische Emulgatoren sowie Schutzkolloide verwendet werden. Bevorzugt werden zwitterionische oder anionische Emulgatoren eingesetzt, gegebenenfalls auch in Mischungen. Als nichtionische Emulgatoren werden bevorzugt Kondensationsprodukte von Ethylenoxid oder Propylenoxid mit linearen

oder verzweigten Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkylphenolen oder linearen oder verzweigten Carbonsäuren von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt, sowie Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt. Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfate, sowie Sulfate oder Phosphate von Kondensationsprodukten des Ethylenoxides mit linearen oder verzweigten Alkylalkoholen und mit 2 bis 25 EO-Einheiten, Alkylphenolen, und Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure. Geeignete zwitterionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkyldimethylaminooxide, wobei die Alkylkette 6 bis 16 C-Atome besitzt. Als kationische Emulgatoren können z.B. Tetraalkylammoniumhalogenide, wie C₆-C₁₆-Alkyltrimethylammoniumbromid verwendet werden. Ebenso können Trialkylamine mit einem längeren (≥ 5 C-Atome) und zwei kürzeren Kohlenwasserstoffresten (< 5 C-Atome) eingesetzt werden, die im Zuge der Acetalisierung, die unter stark sauren Bedingungen abläuft, in protonierter Form vorliegen und als Emulgator wirken können. Die Emulgatormenge beträgt 0.01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des silanmodifizierten Polyvinylacetals in der Mutterlauge. Bevorzugt ist eine Menge von 0.01 bis 2 Gew.-% an Emulgator, besonders bevorzugt ist eine Menge von 0.01 bis 1 Gew.-% Emulgator bezogen auf das silanmodifizierte Polyvinylacetal.

Die Silan-modifizierten Polyvinylacetale besitzen einen Acetalisierungsgrad von 1 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 20 Mol-% und 45 bis 80 Mol-%. Die Viskosität der Silan-modifizierten Polyvinylacetale (DIN 53015; Methode nach Höppler, 10 %-ige Lösung in Ethanol) beträgt mindestens 4 mPas bis 1200 mPas, vorzugsweise 4 bis 160 mPas. Der Polymerisationsgrad beträgt mindestens 130. Die ethanolischen Lösungen des Silan-modifizierten Polyvinylacetals können durch gezielte Vernetzung freier Silanolgruppen (mit Vernetzungskatalysatoren, die dem Fachmann bekannt sind) in einen - je nach Silangehalt mehr oder weniger ausgeprägten - Gelzustand (mit einer Viskosität deutlich größer als 1200 mPas) überführt werden.

Die Silan-haltigen Polyvinylalkohole bzw. Polyvinylacetale eignen sich zur Verwendung in den für diese Polymerklassen typischen Anwendungsgebieten. Die Silan-haltigen Polyvinylacetale eignen sich als Bindemittel für Druckfarben, und in Form
5 deren Folien für Verbundsicherheitsglas und Glasverbunde, Hochsicherheitsglas oder Scheibenfolien. Wasserlösliche, Silan-haltige Polyvinylacetale eignen sich als Schutzkolloid, beispielsweise für wässrige Dispersionen und bei der Polymerisation in wässrigem Medium, und bei der Herstellung von in
10 Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern. Die Silan-haltigen Polyvinylacetale können ferner in Lacken auf wässriger Basis, in Pulverlacken, als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln, als Bindemittel in der Keramikindustrie, als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß
15 (powder injection molding) und als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen eingesetzt werden.

Die Silan-haltigen Polyvinylalkohole eignen sich als Schutzkolloide bei der Polymerisation, als Bindemittel für Papierstreichmassen, sowie als Bindemittel für Baustoffe, Keramik
20 und Holz.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken:

25 Herstellung der silanhaltigen Polyvinylester-Festharze:

Beispiel 1:

In einem 2-Liter Rührkessel mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen, thermostatierbarem Mantel und einem Ankerrührer wurden
30 427.27 g Methanol, 77.12 g Vinylacetat (VAc), 647.84 mg (2.63 mMol) 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan und 347.76 mg PPV (t-Butylperpivalat - 75 %-ig in Aliphaten; Halbwertszeit = 1 h bei 74°C) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 60°C aufgeheizt.
35 Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiatordosierung (4.99 g PPV und 46.74 g Methanol). Die erste Stunde wurde die Initiatordosierung mit 6 ml/h dosiert. Nach 1 Stunde Anpolymerisation startete anschließend die Monomerdosierung

(390.3 g VAc und 3.28 g (13.32 mMol) 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan) über eine Zeit von 240 Minuten (Rate: 106 ml/h). Gleichzeitig wurde die Initiator dosierung auf 12 ml/h erhöht. Die Initiator dosierung lief mit dieser Rate 240 Minuten und endete mit der Monomer dosierung. Nach der Initiator dosierung lief der Ansatz noch 120 Minuten auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde 6 h lang alle 30 Minuten frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 48.27 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.33 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 8.98 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 31000 g/mol; Mn: 12200 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.54; Silizium-Gehalt: 0.119 % (alkalischer Aufschluß); Si-Gehalt aus ¹H-NMR: 0.126 %

Beispiel 2:

Wie Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass statt 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan 2.075 g (15.95 mMol) 3-Trimethylsilylpropionaldehyd eingesetzt wurde. Davon wurden in der Vorlage 342.34 mg (2.63 mMol) eingesetzt, in der Monomer dosierung befanden sich 1.733 g (13.32 mMol).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 49.32 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.65 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 5.31 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 38000 g/mol; Mn: 14000 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.71; Silizium-Gehalt: 0.075 % (alkalischer Aufschluß); Si-Gehalt aus ¹H-NMR: 0.084 %.

Beispiel 3:

Wie Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass statt 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan 3.033 g (15.95 mMol) 3-(Methyldiethoxy)silyl-propionaldehyd eingesetzt wurde. Davon wurden in der Vorlage 500.0 mg (2.63 mMol) eingesetzt, in der Monomer dosierung befanden sich 2.533 g (13.32 mMol).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 48.92 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.61 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 6.02 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 37500 g/mol; Mn: 13700 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.74; Silizium-Gehalt: 0.082 % (alkalischer Aufschluß); Si-Gehalt 1H-NMR: 0.087 %.

Vergleichsbeispiel 4:

Wie Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass statt dem silanhaltigen Aldehyd 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan 3.127 g (15.94 mMol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (Wacker GF 70) eingesetzt wurde. Davon wurden in der Vorlage 515.5 mg (2.63 mMol) eingesetzt, in der Monomerdosierung befanden sich 2.612 g (13.31 mMol).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 49.72 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.11 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 10.09 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 26400 g/mol; Mn: 11400 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.32; Silizium-Gehalt: 0.081 % (alkalischer Aufschluß).

Auswertung: Hier wurde festgestellt, dass die Polymerisation durch die Anwesenheit eines Mercaptogruppenhaltigen Reglers verzögert wird (zeitlicher Umsatz bei der Polymerisation geringer als bei Beispiel 1, 2 und 3). Ferner wurde bei Verwendung des Mercaptosilans eine leichte Gelbfärbung der Lösung im Zuge der Polymerisation beobachtet.

Beispiel 5:

In einem 2-Liter Rührkessel mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen, thermostatierbarem Mantel und einem Ankerrührer wurden 426.87 g Methanol, 77.05 g Vinylacetat (VAc), 459.51 mg (1.87 mMol) 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan, 315.82 mg Vinyltriethoxysilan (97 %-ig) und 347.44 mg PPV (t-Butylperpivalat - 75 %-ig in Aliphaten; Halbwertszeit = 1 h bei 74°C) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 60°C aufgeheizt. Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiator dosierung (4.98 g

PPV und 46.70 g Methanol). Die erste Stunde wurde die Initiator-
dosierung mit 6 ml/h dosiert. Nach 1 Stunde Anpolymerisati-
on startete anschließend die Monomerdosierung (389.93 g VAc,
1.61 g Vinyltriethoxysilan und 2.345 g (9.53 mMol) 1,1'-
Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan) über eine Zeit von 240
Minuten (Rate: 106 ml/h). Gleichzeitig wurde die Initiator-
dosierung auf 12 ml/h erhöht. Die Initiator-
dosierung lief mit dieser Rate 240 Minuten und endete mit der Monomer-
dosierung. Nach der Initiator-
dosierung lief der Ansatz noch 120 Minuten
auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel
aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde 6 h lang alle 30 Mi-
nuten frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdes-
tillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 50.70 % (methanolische Lösung); reines Fest-
harz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.48 mPas;
Säurezahl SZ (Methanol) 6.73 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutions-
mittel THF; Polystyrol-Standards): 36500 g/mol; Mn: 15500
g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.35; Silizium-Gehalt: 0.153 % (al-
kalischer Aufschluß); Si-Gehalt ¹H-NMR: 0.162 %.

Vergleichsbeispiel 6:

Wie Beispiel 5 mit dem Unterschied, dass statt dem silanhalti-
gen Aldehyd 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan 2.238 g
(11.41 mMol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan eingesetzt wurde.
Davon wurden in der Vorlage 366.39 mg (1.87 mMol) eingesetzt,
in der Monomerdosierung befanden sich 1.872 g (9.54 mMol).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 48.7 % (methanolische Lösung); reines Fest-
harz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat): 2.37 mPas;
Säurezahl SZ (Methanol) 10.09 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutions-
mittel THF; Polystyrol-Standards): 32700 g/mol; Mn: 13500
g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.42; Silizium-Gehalt: 0.113 % (al-
kalischer Aufschluß).

Auswertung:

Vergleichsbeispiel 6 führt zu niedrigerem Molekulargewicht als
Beispiel 5. Die Mercaptoverbindung ist ein sehr starker Reg-

ler. Der Silanaldehyd zeigt mildere Reglerwirkung, obwohl in der Verbindung 2 freie Aldehydgruppen übertragen.

Beispiel 7:

5 In einem 2-Liter Rührkessel mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen, thermostatisierbarem Mantel und einem Ankerrührer wurden 424.61 g Methanol, 72.81 g Vinylacetat (VAc), 766.44 mg Veo-
Val0, 3.10 g Isopropenylacetat (IPAc, 99 %-ig), 766.44 mg
(3.11 mMol) 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan und
10 345.59 mg PPV (t-Butylperpivalat - 75 %-ig in Aliphaten; Halbwertszeit = 1 h bei 74°C) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 60°C aufgeheizt. Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiator-
dosierung (4.95 g PPV und 46.45 g Methanol). Die erste Stunde wurde die Initiator-
dosierung mit 6 ml/h dosiert.
15 Nach 1 Stunde Anpolymerisation startete anschließend die Monomer-
dosierung (368.47 g VAc, 3.88 g VeoVal0, 15.67 g IPAc (99 %-ig) und 3.88 g (15.76 mMol) 1,1'-Di(ethylformyl)-
tetramethyldisiloxan) über eine Zeit von 240 Minuten (Rate: 106 ml/h). Gleichzeitig wurde die Initiator-
dosierung auf 12
20 ml/h erhöht. Die Initiator-
dosierung lief mit dieser Rate 240 Minuten und endete mit der Monomer-
dosierung. Nach der Initiator-
dosierung lief der Ansatz noch 120 Minuten auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur
Destillation, dabei wurde 6 h lang alle 30 Minuten frisches
25 Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 47.61 % (methanolische Lösung); reines Fest-
harz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.26 mPas;
30 Säurezahl SZ (Methanol) 3.93 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutions-
mittel THF; Polystyrol-Standards): 28000 g/mol; Mn: 11500
g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.43; Silizium-Gehalt: 0.155 % (al-
kalischer Aufschluß); Si-Gehalt aus ¹H-NMR: 0.172 %.

35 Vergleichsbeispiel 8:

Wie Beispiel 7 mit dem Unterschied, dass statt dem silanhaltigen Aldehyd 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan 3.703 g (18.87 mMol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan eingesetzt wurde.

Davon wurden in der Vorlage 611.59 mg (3.12 mMol) eingesetzt, in der Monomerdosierung befanden sich 3.091 g (15.75 mMol).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 44.58 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 1.98 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 3.37 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 24300 g/mol; Mn: 9800 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.48; Silizium-Gehalt: 0.102 % (alkalischer Aufschluß).

Beispiel 9:

In einem 2-Liter Rührkessel mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen, thermostatisierbarem Mantel und einem Ankerrührer wurden 268.78 g Ethylacetat, 121.83 g Vinylacetat (VAc), 1.22 g (4.15 mMol) 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan und 549.33 mg PPV (t-Butylperpivalat - 75 %-ig in Aliphaten; Halbwertszeit = 1 h bei 74°C) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 60°C aufgeheizt. Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiatordosierung (7.88 g PPV und 51.49 g Ethylacetat). Die erste Stunde wurde die Initiatordosierung mit 5 ml/h dosiert. Nach 1 Stunde Anpolymerisation startete anschließend die Monomerdosierung (616.52 g VAc und 6.17 g (20.98 mMol) 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan) über eine Zeit von 240 Minuten (Rate: 167.4 ml/h). Gleichzeitig wurde die Initiatordosierung auf 10.5 ml/h erhöht. Die Initiatordosierung lief mit dieser Rate 300 Minuten und endete 1 h nach der Monomerdosierung. Nach der Initiator-dosierung lief der Ansatz noch 120 Minuten auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde 6 h lang alle 30 Minuten frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 61.90 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 11.11 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 5.61 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 188600 g/mol; Mn: 43500 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 4.33; Silizium-Gehalt: 0.084 % (alkalischer Aufschluß).

Vergleichsbeispiel 10:

Wie Beispiel 9 mit dem Unterschied, dass statt dem Vollacetal des silanhaltigen Aldehyds 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan
 5 4.943 g (25.19 mMol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan eingesetzt wurde. Davon wurden in der Vorlage 814.57 mg (4.15 mMol) eingesetzt, in der Monomerdosierung befanden sich 4.128 g (21.04 mMol).

Festharzanalysen:

10 Festgehalt (FG): 62.02 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 4.42 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 5.05 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 69000 g/mol; Mn: 26500 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.60; Silizium-Gehalt: 0.076 % (alkalischer Aufschluß).
 15

Die Zusammenfassung der Ansätze zur Herstellung der silanhaltigen Polyvinylester-Festharze zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

Bsp.	Reglertyp, (Menge mMol)	Übertragung (%) ¹⁾	Mw	Mn	Dispersität	Si-Gehalt (%) ²⁾
1	V (15.95)	70	31000	12200	2.54	0.119
2	I (15.95)	94	38000	14000	2.71	0.075
3	I (15.95)	96	37500	13700	2.74	0.082
V4	SH-Silan (15.95)	100	26400	11400	2.32	0.081
5	V (11.40)	86	36500	15500	2.35	0.153
V6	SH-Silan (11.41)	100	32700	13500	2.42	0.113
7	V (18.87)	91	28000	11500	2.43	0.155
V8	SH-Silan (18.87)	100	24300	9800	2.48	0.102
9	II (25.13)	20	188600	43500	4.33	0.084
V10	SH-Silan (25.19)	100	69000	26500	2.60	0.076

20 1) Die Übertragung des Reglers wurde mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

2) Der Silizium-Gehalt wurde durch alkalischen Aufschluß ermittelt.

Herstellung der silanhaltigen Polyvinylalkohole:

Beispiel 11 (Verseifung des Harzes aus Beispiel 9):

In einem 2 Liter Rührkessel (drucklos), mit Rückflußkühler,
 5 Dosiereinrichtungen und einem Paddelrührer, wurden 437.7 g ei-
 ner 61.9 %-igen Polymerlösung des silanhaltigen Polyvinylace-
 tat-Festharzes aus Beispiel 9 in Methanol vorgelegt und auf
 einen Festgehalt von 20 % mit Methanol verdünnt. Diese Lösung
 wurde dann auf 55°C aufgeheizt. Anschließend wurden 5.1 ml 45
 10 %-ige methanolische Natronlauge schnell zugegeben. Nach dem
 Gelpunkt wurde die methanolische Suspension 2h bei 55°C ge-
 rührt. Um das gefällte PVA als wässrige Lösung zu erhalten,
 wurde die Suspension aufgeheizt zum Destillieren und das Des-
 tillat wurde durch Wasser ersetzt. Dieser Vorgang wurde solan-
 15 ge wiederholt, bis das gesamte Methanol durch Wasser ersetzt
 wurde.

Analog nach diesem Verfahren wurden die silanhaltigen Polyvi-
 nylester-Festharze aus den Beispielen 1, 2, 3, 5, 7 und 9 so-
 20 wie aus den Vergleichsbeispielen 4, 6, 8 und 10 verseift.

Die Analysen der wässrigen Polyvinylalkohol-Lösungen sind in
 Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Bsp.	Harz aus Bsp.	FG (%)	SZ mg (KOH) /g	pH	VZ mg (KOH) /g	Viskosität in mPas	Si-Gehalt in % ^{*)}
11	9	16.3	0	6.6	10.7	6.33	0.162
V12	V10	16.1	0	6.8	10.5	5.28	0.151
13	1	17.0	0.1	7.3	8.3	2.68	0.238
V14	V4	18.1	0.1	7.1	6.4	2.26	0.158
15	5	14.0	0	7.2	7.6	2.73	0.296
V16	V6	12.0	0	7.0	8.3	2.57	0.220
17	7	14.9	0	7.8	8.5	2.37	0.305
V18	V8	14.4	0	7.0	10.0	2.21	0.199
19	2	15.3	0.1	7.1	11.2	2.51	0.149
20	3	17.2	0	7.4	9.4	2.49	0.158

*) alkalischer Aufschluß

Herstellung der silanhaltigen Polyvinylacetale:

Beispiel 21:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 1141 ml dest. Wasser, 526
5 ml 20 %-ige HCl und 678 ml einer 16.3 %-igen wässrigen Lösung
des Polyvinylalkohols aus Beispiel 11, Viskosität 6.33 mPas
(DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung)
vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb einer
Stunde auf -2°C abgekühlt. Nun wurden in einem Zeitraum von 5
10 Minuten 90 ml Butyraldehyd, vorgekühlt auf -4°C , zugegeben. Die
Reaktorinnentemperatur stieg dabei auf -1.0°C an, welche aber
wieder innerhalb kürzester Zeit auf Fälltemperatur von -2°C
gebracht wurde. Ca. 3 Minuten nach Zugabe des Butyraldehyds
wurde der zunächst klare Ansatz milchig trüb, und bereits 5
15 Minuten später fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reakti-
onszeit bei -2°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von
3.5 Stunden auf 25°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2
Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und ca.
15 Minuten unter fließendem, destilliertem Wasser
20 nachgewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen wieder in
den Glasreaktor eingelegt und mit 4 Liter destilliertem Wasser
resuspendiert. Der gemessene pH-Wert der Suspension lag bei
3.1. Die Suspension wurde nun mit 14 ml 10 %-iger Natronlauge
alkalisch gestellt (pH-Wert 12.2) und ca. 15 Stunden bei
25 Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf
 50°C aufgeheizt und weitere 4 Stunden gerührt. Nach dem
Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt wiederum
abfiltriert und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis
das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die
30 Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst
Beiw22d8e, edannibemh25fcgem Pelyumnylbutyral mit 16.0 Gew.-% Vi-
nylalkohol-Einheiten, 1.5 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und
82.5 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.
Die Viskosität einer 10 %-igen ethanolischen Lösung nach DIN
35 53015, Methode nach Höppler, lag bei 143.2 mPas. Si-Gehalt:
0.099 Gew.-% (alle Messungen mit alkalischem Aufschluß).

Vergleichsbeispiel 22:

Wie Beispiel 21, jedoch mit 1600 ml dest. Wasser, 744 ml 20 %-ige HCl, 127 ml Butyraldehyd und 970 ml einer 16.1 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Vergleichsbeispiel 12, Viskosität 5.28 mPas (DIN 5015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.3. Die Suspension wurde mit 20 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.3) und ebenfalls 15 Stunden bei Raumtemperatur und 4 Stunden bei 50°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 17.4 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.3 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 81.3 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 97.2 mPas. Si-Gehalt: 0.093 Gew.-%.

Die 10 %-ige ethanolische Lösung war gelb.

Beispiel 23:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 1400 ml dest. Wasser, 492 ml 20 %-ige HCl und 954 ml einer 17.0 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Beispiel 13 - Viskosität 2.68 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung) - vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb 45 Minuten auf 5°C abgekühlt. Innerhalb eines Zeitraumes von 5 Minuten wurden 60 ml Acetaldehyd, vorgekühlt auf -4°C, zugegeben. Etwa 15 Minuten nach der Acetaldehydzugabe trübte sich die bis dahin klare Lösung leicht ein. 20 Minuten nach Zugabe des Acetaldehyds wurden im gleichen Zeitraum von 5 Minuten 76 ml, auf -4°C vorgekühltes, Butyraldehyd eingebracht. Die Reaktorinnentemperatur stieg dabei auf 6.8°C an. Binnen kürzester Zeit wurde wieder auf 5°C abgekühlt. Zirka 5 Minuten nach der Butyraldehydzugabe fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei 5°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf 25°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und ca. 15 Minuten unter fließendem, destilliertem Wasser nachgewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen wieder in den Glasreaktor eingelegt und mit 4 Liter destilliertem Wasser resuspendiert. Der gemessene pH-Wert der Suspension zeigte 3.1. Die Suspension wurde nun mit 18 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt

(pH-Wert 12.2) und ca. 15 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf 40°C aufgeheizt und weitere 4 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt wiederum abfiltriert und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C, dann bei 35°C im Vakuum.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylacetal mit 15.6 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.1 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 83.3 Gew.-% Vinylacetal-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 27.8 mPas. Der Si-Gehalt wurde zu 0.149 Gew.-% ermittelt.

Vergleichsbeispiel 24:

Wie Beispiel 23 jedoch mit 1520 ml dest. Wasser, 512 ml 20 %-ige HCl, 62 ml Acetaldehyd, 79 ml Butyraldehyd und 928 ml einer 18.1 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Vergleichsbeispiel 14 - Viskosität 2.26 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.4. Die Suspension wurde mit 19 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.4) und ebenfalls 15 Stunden bei Raumtemperatur und 4 Stunden bei 40°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylacetal mit 15.6 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.3 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 83.1 Gew.-% Vinylacetal-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 27.1 mPas. Der Si-Gehalt wurde zu 0.157 Gew.-% ermittelt. Die 10 %-ige ethanolische Lösung war leicht gelb.

Beispiel 25:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1450 ml dest. Wasser, 760 ml 20 %-ige HCl, 129 ml Butyraldehyd und 1216 ml einer 14.0 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Beispiel 15, Viskosität 2.73 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.6. Die Suspension wurde mit 20 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch

gestellt (pH-Wert 12.2) und ebenfalls 15 Stunden bei Raumtemperatur und 4 Stunden bei 40°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 17.2 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.4 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 81.4 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 112.2 mPas. Si-Gehalt: 0.193 Gew.-%.

10 Vergleichsbeispiel 26:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1280 ml dest. Wasser, 750 ml 20 %-ige HCl, 128 ml Butyraldehyd und 1400 ml einer 12.0 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Vergleichsbeispiel 16, Viskosität 2.57 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Die Fälltemperatur lag bei -4°C. Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.6. Die Suspension wurde mit 20 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.2) und ebenfalls 15 Std. bei Raumtemperatur und 4 Std. bei 40°C gerührt.

20 Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 17.6 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.3 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 81.1 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 26.3 mPas. Si-Gehalt: 0.136 Gew.-%.

25 Die 10 %-ige ethanolische Lösung war stark gelb.

Beispiel 27:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1580 ml dest. Wasser, 780 ml 20 %-ige HCl, 133 ml Butyraldehyd und 1170 ml einer 14.9 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Beispiel 17, Viskosität 2.37 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Die Fälltemperatur lag bei -4°C. Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.3. Die Suspension wurde mit 21 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.2) und ebenfalls 15 Std. bei Raumtemperatur und 4 Std. bei 40°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 17.1 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.5 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 81.4

Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 23.4 mPas. Si-Gehalt: 0.189 Gew.-%.

5

Vergleichsbeispiel 28:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1500 ml dest. Wasser, 750 ml 20 %-ige HCl, 128 ml Butyraldehyd und 1170 ml einer 14.4 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Vergleichsbeispiel 18, Viskosität 2.21 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Die Fälltemperatur lag bei -5°C. Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.6. Die Suspension wurde mit 20 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.2) und ebenfalls 15 Std. bei Raumtemperatur und 4 Std. bei 15 35°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 17.5 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.5 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 81.0 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 20.6 mPas. Si-Gehalt: 0.122 Gew.-%. Die 10 %-ige ethanolische Lösung war gelb.

Beispiel 29:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1600 ml dest. Wasser, 770 ml 20 %-ige HCl, 125 ml Butyraldehyd und 1140 ml einer 15.3 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Beispiel 19, Viskosität 2.51 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Die Fälltemperatur lag bei -4°C. Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.3. Die Suspension wurde mit 21 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.3) und ebenfalls 15 Std. bei Raumtemperatur und 4 Std. bei 40°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 18.2 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.4 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 35 80.4 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 25.9 mPas. Si-Gehalt: 0.094 Gew.-%.

Beispiel 30:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1700 ml dest. Wasser, 800 ml 20 %-ige HCl, 120 ml Butyraldehyd und 990 ml einer 17.2 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Beispiel 20, Viskosität 2.49 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Die Fälltemperatur lag bei -4°C. Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.3. Die Suspension wurde mit 22 ml 10 %iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.4) und ebenfalls 15 Std. bei Raumtemperatur und 4 Std. bei 40°C gerührt. Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 18.6 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.3 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 80.1 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 25.1 mPas. Si-Gehalt: 0.101 Gew.-%.

15 Bestimmungsmethoden:

1. Bestimmung der dynamischen Viskosität einer Lösung von Polyvinylacetalen (Lösungsviskosität):

90.00 \pm 0.01 g Ethanol und 10.00 \pm 0.01 g Polyvinylacetal wurden in einem 250 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen eingewogen und bei 50°C in der Schüttelmaschine vollständig aufgelöst. Anschließend wurde auf 20°C abgekühlt und die dynamische Viskosität (DIN 53 015; Methode nach Höppler) bei 20°C mit einer geeigneten Kugel, z.B. der Kugel 3, bestimmt.

2. Bestimmung des Vinylalkohol-Gehalts:

Der Gehalt an Vinylalkohol-Gruppen in den Polyvinylacetalen wurde durch die Acetylierung der Hydroxylgruppen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin und 4-Dimethylaminopyridin ermittelt.

Dazu wurden 1 g \pm 0.001 g Polyvinylacetal in 24 ml Pyridin und 0.04 g 4-Dimethylaminopyridin bei 50°C innerhalb von 2 Stunden gelöst. Die auf 25°C abgekühlte Lösung wurde mit 10 ml einer Mischung aus Pyridin und Essigsäureanhydrid (87/13 Volumenteile) versetzt und 1 Stunde intensiv durchmischt. Daraufhin wurden 30 ml einer Mischung aus Pyridin/Wasser (5/1 Volumenteile) zugesetzt und eine weitere Stunde geschüttelt. An-

schließlich wurde mit methanolischer 0.5 N KOH auf pH 7 titriert.

Berechnung :

Gew.-% Vinylalkohol = $[(100 \times M_w)/2000] \times (\text{ml Blindwert} - \text{ml Probe})$. Mit M_w = Mittleres Molekulargewicht pro Repetiereinheit des Polymeren.

3. Bestimmung der Viskosität der Polyvinylalkohol-Lösungen:
Die Bestimmung der Viskosität der als Edukte eingesetzten
teil- oder vollverseiften silanisierten Polyvinylester-
Festharze erfolgte analog zur Bestimmung der dynamischen Viskosität der Polyvinylacetale; es wurden nur 4 %-ige wässrige Lösungen eingesetzt.

Patentansprüche:

1. Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale erhältlich mittels

- 5 a) radikalischer Polymerisation von einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen in Gegenwart von silanhaltigen Aldehyden oder deren Halbacetale oder Vollacetale, b) Verseifung der damit erhaltenen Vinylesterpolymerisate, und gegebenenfalls
- 10 c) Acetalisierung der teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate.

2. Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale gemäß Anspruch 1, wobei die silanhaltigen Aldehyden, deren Halbacetale und Vollacetale ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Verbindungen der Strukturformeln

- I) $R_3Si-[OSiR_2]_Y-(CH_2)_X-CH=O$,
II) $R_3Si-[OSiR_2]_Y-(CH_2)_X-CH(OR^1)_2$,
20 III) $R_3Si-[OSiR_2]_Y-(CH_2)_Z-Ar-(CH_2)_Z-CH=O$,
IV) $R_3Si-[OSiR_2]_Y-(CH_2)_Z-Ar-(CH_2)_Z-CH(OR^1)_2$,
V) $O=CH-(CH_2)_X-Si(R)_2-O-Si(R)_2-(CH_2)_X-CH=O$,
VI) $[SiO(R)-(CH_2)_Z-CH=O]_{3-4}$,

wobei R gleich oder verschieden ist und für Halogen; für
25 einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen; für einen Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei R gegebenenfalls durch Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S unterbrochen sein kann;
30 für einen, gegebenenfalls substituierten, Aryl- oder Aryloxyrest mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei der Aromat auch ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S enthalten kann, steht, und

R¹ die Bedeutung hat H, unverzweigter oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, der gegebenenfalls durch Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S unter-

brochen sein kann, Ar für eine aromatische Gruppe steht, welche gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S enthalten, und
x = 2 bis 40, y = 0 bis 100, z = 0 und 20.

5

3. Silan-haltige Polymerisate nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die silanhaltigen Aldehyde in einer Menge von 0.0001 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt werden.

10

4. Silan-haltige Polymerisate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere copolymerisiert werden.

15

5. Verfahren zur Herstellung von Silan-haltigen Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetalen mittels
a) radikalischer Polymerisation von einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen in Gegenwart von silanhaltigen Aldehyden oder deren Halbacetale oder Vollacetale,
b) Verseifung der damit erhaltenen Vinylesterpolymerisate, und gegebenenfalls
c) Acetalisierung der teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate.

25

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalische Polymerisation mittels Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln durchgeführt wird.

30

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verseifung der Vinylester-Polymerisate im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Säure oder Base erfolgt.

35

8. Verfahren nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zur Acetalisierung die teil- oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate mit aliphatischen oder aromatischen

Aldehyden, mit vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen, umgesetzt werden, welche gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe umfassend Hydroxy-, Carboxyl- und Sulfonat-, Ammonium-, Aldehyd-Rest substituiert sein können.

9. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Polymerisation zusätzlich weitere Regler auf Basis von silanhaltigen Verbindungen oder von Aldehyden eingesetzt werden.
10. Verwendung der Silan-haltigen Polyvinylacetale aus Anspruch 1 bis 4 als Bindemittel für Druckfarben, und in Form deren Folien für Verbundsicherheitsglas und Glasverbunde, Hochsicherheitsglas oder Scheibenfolien.
11. Verwendung der Silan-haltigen Polyvinylacetale aus Anspruch 1 bis 4 als Schutzkolloid für wässrige Dispersionen und bei der Polymerisation in wässrigem Medium, und bei der Herstellung von in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern.
12. Verwendung der Silan-haltigen Polyvinylacetale aus Anspruch 1 bis 4 als Bindemittel in Lacken auf wässriger Basis, in Pulverlacken, in Korrosionsschutzmitteln, in der Keramikindustrie, für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß (powder injection molding) und als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen.
13. Verwendung der Silan-haltigen Polyvinylalkohole aus Anspruch 1 bis 4 als Schutzkolloide bei der Polymerisation, als Bindemittel für Papierstreichmassen, sowie als Bindemittel für Baustoffe, Keramik und Holz.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

EP 03/07789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/12 C08F8/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 322 175 A (UNILEVER PLC) 28 June 1989 (1989-06-28) claims 1-5	1-13
Y	DE 44 02 408 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 3 August 1995 (1995-08-03) page 2, line 42 -page 4, line 39; claims 1-11	1-13
P,Y	DE 101 40 129 A (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH & CO. KG) 13 March 2003 (2003-03-13) cited in the application page 4, line 11 - line 38 page 5, line 26 - line 61; claims 1-20	1-13
Y	US 4 097 436 A (R. BÜNING) 27 June 1978 (1978-06-27) claims 1-5	1-13
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 November 2003

Date of mailing of the international search report

13/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

/EP 03/07789

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 656 370 A (BASF AG) 7 June 1995 (1995-06-07) claims 1-9 -----	1
A	FR 2 105 981 A (DOW CORNING CORPORATION) 28 April 1972 (1972-04-28) page 3, line 30 -page 4, line 33; claims 1-5 -----	1
A	US 3 160 614 A (S. P. NEMPHOS) 8 December 1964 (1964-12-08) the whole document -----	1
A	US 4 544 724 A (D. Y. SOGAH) 1 October 1985 (1985-10-01) column 9 -column 10; claims 1-61 -----	1
A	DE 198 07 504 A (BASF AG) 26 August 1999 (1999-08-26) claims 1-11 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

EP 03/07789

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 322175	A	28-06-1989	AU 2701588 A	22-06-1989
			EP 0322175 A2	28-06-1989
			FI 885866 A	22-06-1989
			JP 2138305 A	28-05-1990
			NO 885649 A	22-06-1989
			PT 89298 A	29-12-1989
			ZA 8809487 A	29-08-1990
DE 4402408	A	03-08-1995	DE 4402408 A1	03-08-1995
			AT 159271 T	15-11-1997
			AU 681747 B2	04-09-1997
			AU 1456995 A	15-08-1995
			CA 2182202 A1	03-08-1995
			CN 1139945 A ,B	08-01-1997
			DE 59500807 D1	20-11-1997
			WO 9520626 A1	03-08-1995
			EP 0741759 A1	13-11-1996
			FI 962900 A	19-07-1996
			JP 3060316 B2	10-07-2000
			JP 9501983 T	25-02-1997
			KR 197341 B1	15-06-1999
			US 5753733 A	19-05-1998
DE 10140129	A	13-03-2003	DE 10140129 A1	13-03-2003
			CN 1401668 A	12-03-2003
			JP 2003160613 A	03-06-2003
			NL 1021067 C2	20-05-2003
			NL 1021067 A1	18-02-2003
			US 2003045633 A1	06-03-2003
US 4097436	A	27-06-1978	DE 2412292 A1	18-09-1975
			BE 826580 A1	30-06-1975
			FR 2264044 A1	10-10-1975
			GB 1503594 A	15-03-1978
			IT 1032291 B	30-05-1979
			JP 1267494 C	10-06-1985
			JP 50123189 A	27-09-1975
			JP 59045682 B	08-11-1984
			NL 7503085 A ,C	16-09-1975
			US 4219591 A	26-08-1980
EP 656370	A	07-06-1995	DE 4038939 A1	11-06-1992
			DE 59105870 D1	03-08-1995
			DE 59107998 D1	14-08-1996
			EP 0493673 A2	08-07-1992
			EP 0656369 A1	07-06-1995
			EP 0656370 A1	07-06-1995
			EP 0656394 A1	07-06-1995
			ES 2073651 T3	16-08-1995
			ES 2089879 T3	01-10-1996
			JP 4300957 A	23-10-1992
			US 5532329 A	02-07-1996
FR 2105981	A	28-04-1972	BE 771699 A1	24-02-1972
			DE 2142596 A1	02-03-1972
			FR 2105981 A5	28-04-1972
			GB 1306918 A	14-02-1973
			JP 53005353 B	25-02-1978

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

EP 03/07789

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2105981	A		US 3655633 A	11-04-1972
US 3160614	A	08-12-1964	NONE	
US 4544724	A	01-10-1985	CA 1229190 A1 DE 3579378 D1 EP 0165806 A2 JP 61023609 A	10-11-1987 04-10-1990 27-12-1985 01-02-1986
DE 19807504	A	26-08-1999	DE 19807504 A1 AU 3253199 A BR 9908078 A CA 2319786 A1 CN 1291203 T WO 9942496 A1 EP 1056789 A1 JP 2002504568 T	26-08-1999 06-09-1999 24-10-2000 26-08-1999 11-04-2001 26-08-1999 06-12-2000 12-02-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/12 C08F8/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 322 175 A (UNILEVER PLC) 28. Juni 1989 (1989-06-28) Ansprüche 1-5	1-13
Y	DE 44 02 408 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 3. August 1995 (1995-08-03) Seite 2, Zeile 42 -Seite 4, Zeile 39; Ansprüche 1-11	1-13
P,Y	DE 101 40 129 A (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH & CO. KG) 13. März 2003 (2003-03-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 11 - Zeile 38 Seite 5, Zeile 26 - Zeile 61; Ansprüche 1-20	1-13

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 097 436 A (R. BÜNING) 27. Juni 1978 (1978-06-27) Ansprüche 1-5	1-13
A	EP 0 656 370 A (BASF AG) 7. Juni 1995 (1995-06-07) Ansprüche 1-9	1
A	FR 2 105 981 A (DOW CORNING CORPORATION) 28. April 1972 (1972-04-28) Seite 3, Zeile 30 -Seite 4, Zeile 33; Ansprüche 1-5	1
A	US 3 160 614 A (S. P. NEMPHOS) 8. Dezember 1964 (1964-12-08) das ganze Dokument	1
A	US 4 544 724 A (D. Y. SOGAH) 1. Oktober 1985 (1985-10-01) Spalte 9 -Spalte 10; Ansprüche 1-61	1
A	DE 198 07 504 A (BASF AG) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche 1-11	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

EP 03/07789

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 322175	A	28-06-1989	AU	2701588 A		22-06-1989
			EP	0322175 A2		28-06-1989
			FI	885866 A		22-06-1989
			JP	2138305 A		28-05-1990
			NO	885649 A		22-06-1989
			PT	89298 A		29-12-1989
			ZA	8809487 A		29-08-1990
DE 4402408	A	03-08-1995	DE	4402408 A1		03-08-1995
			AT	159271 T		15-11-1997
			AU	681747 B2		04-09-1997
			AU	1456995 A		15-08-1995
			CA	2182202 A1		03-08-1995
			CN	1139945 A ,B		08-01-1997
			DE	59500807 D1		20-11-1997
			WO	9520626 A1		03-08-1995
			EP	0741759 A1		13-11-1996
			FI	962900 A		19-07-1996
			JP	3060316 B2		10-07-2000
			JP	9501983 T		25-02-1997
			KR	197341 B1		15-06-1999
			US	5753733 A		19-05-1998
DE 10140129	A	13-03-2003	DE	10140129 A1		13-03-2003
			CN	1401668 A		12-03-2003
			JP	2003160613 A		03-06-2003
			NL	1021067 C2		20-05-2003
			NL	1021067 A1		18-02-2003
			US	2003045633 A1		06-03-2003
US 4097436	A	27-06-1978	DE	2412292 A1		18-09-1975
			BE	826580 A1		30-06-1975
			FR	2264044 A1		10-10-1975
			GB	1503594 A		15-03-1978
			IT	1032291 B		30-05-1979
			JP	1267494 C		10-06-1985
			JP	50123189 A		27-09-1975
			JP	59045682 B		08-11-1984
			NL	7503085 A ,C		16-09-1975
			US	4219591 A		26-08-1980
EP 656370	A	07-06-1995	DE	4038939 A1		11-06-1992
			DE	59105870 D1		03-08-1995
			DE	59107998 D1		14-08-1996
			EP	0493673 A2		08-07-1992
			EP	0656369 A1		07-06-1995
			EP	0656370 A1		07-06-1995
			EP	0656394 A1		07-06-1995
			ES	2073651 T3		16-08-1995
			ES	2089879 T3		01-10-1996
			JP	4300957 A		23-10-1992
			US	5532329 A		02-07-1996
FR 2105981	A	28-04-1972	BE	771699 A1		24-02-1972
			DE	2142596 A1		02-03-1972
			FR	2105981 A5		28-04-1972
			GB	1306918 A		14-02-1973
			JP	53005353 B		25-02-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

/EP 03/07789

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2105981	A		US	3655633 A	11-04-1972
US 3160614	A	08-12-1964	KEINE		
US 4544724	A	01-10-1985	CA	1229190 A1	10-11-1987
			DE	3579378 D1	04-10-1990
			EP	0165806 A2	27-12-1985
			JP	61023609 A	01-02-1986
DE 19807504	A	26-08-1999	DE	19807504 A1	26-08-1999
			AU	3253199 A	06-09-1999
			BR	9908078 A	24-10-2000
			CA	2319786 A1	26-08-1999
			CN	1291203 T	11-04-2001
			WO	9942496 A1	26-08-1999
			EP	1056789 A1	06-12-2000
			JP	2002504568 T	12-02-2002